

A NEBER FÉLE ÁTALAKULÁSOK VIZSGÁLATA

A 2-ACETO-FURAN-OXIMON.

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

IRTA



és a szegedi m. áll. Tudományegyetem
Matematikai és Természettudományi Karához

benyújtja:

BITE PÁL

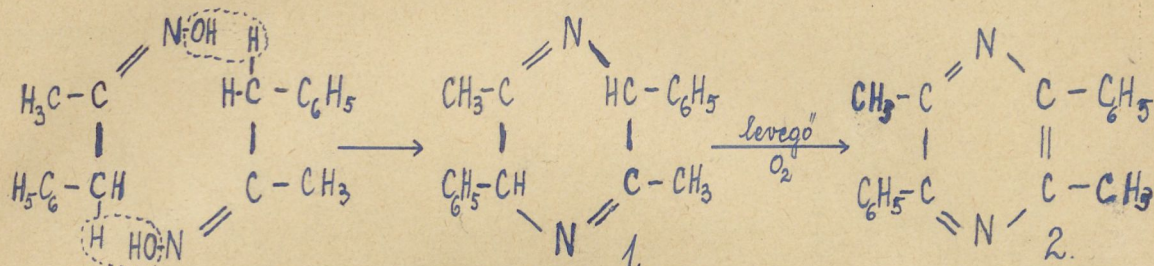


ELMÉLETI RÉSZ.

Oximek Beckmann-féle átalakulásának irodalma igen nagy. Hosszu ideig csaknem kizárólag phosphorpentachlorid, ecetsavanhidrid, conc. kénsav és sósav-gáz hatásával foglalkoztak a kutatók, az aromás sav-és sulfosavchloridokat¹ csak később vonták be a vizsgálatokba. Neber és munkatársai vették beható vizsgálat alá a benzol-és p-toluolsulfochlorid alkalmazásánál történő átrendeződést. Ezen vizsgálatok közben Neber és Ruopp² az o-nitrobenzyl-methylketon-anti-oxim-benzolsulfoesterének elszappanosítását hideg ammoniás alkohollal is elvégezte. A termék az eredeti oximtól és a várható Beckmann-féle átalakulási terméktől eltérő anyag lett, mely brómot vett fel, hidegen redukálta a káliumpermanganátot, erős ásványi savakban és ammoniában is oldódott. Analízis szerint a kiindulási oximból egy molekula víz elvesztésével keletkezett. A szerkezet felderítésére számos származékot előállítottak, de ezekből a szerkezetet megállapítani nem sikerült.

E sikertelenség miatt Neber és munkatársa³ áttértek a benzylmethyl-ketoximre, mint kiindulási anyagra. Ennek p-toluolsulfosavas esterét állították elő. Megállapították, hogy ammoniás alkohol helyett kaliumaethylátos alkoholt alkalmazva a termék ugyanaz, de előny, hogy a nyers-termék sokkal tisztább. A benzylmethyl-ketoxim-p-toluolsulfoestert számított mennyiségű kaliumaethylátot tartalmazó abs. aethanolban /methylát és methanol azonos eredményt adott/ rázatva olyan terméket kaptak, melynek széntartalma C_9H_9N -nek, az oximnál egy molekula vízzel szegényebb tapasztalati képletnek jól megfelelt, de a hydrogen tartalma kb. fél százalékkal kisebb volt. A molekulasúly-meghatározás eredménye a C_9H_9N képlet kétszeresét adta. Irodalomból ismert összehasonlító praeparatum igazolta, hogy a termék 2,5-dimethyl-3,6-diphenyl-1,4 diazin /2./. Keletkezését úgy képzelték, hogy a szappanosításnál visszaképződött az oxim és két molekula nascens

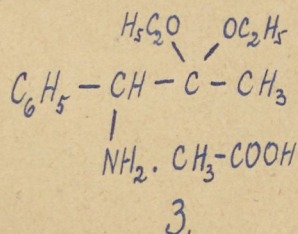
oxim két molekula víz kilépésével reakcióba lépett:



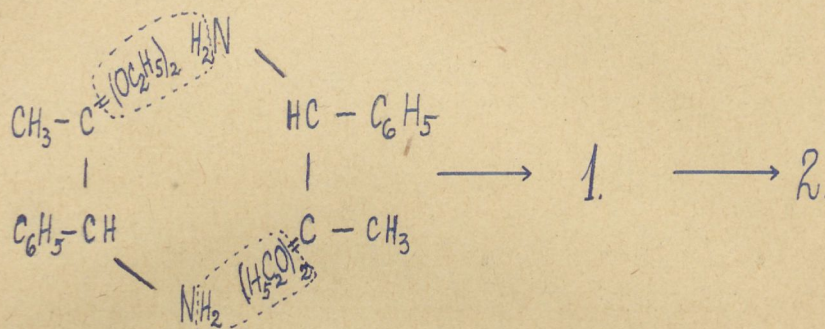
Ez a magyarázat helytelennek bizonyult. A pyrazin /2./ előállítása úgy történt, hogy a sulfoestert kaliumaethylatos alkohollal rázatták, utána a kivált p-toluolsulfosavas kaliumot kiszűrték és a szüredékből bepárlással vagy natriumcarbonat-oldat hozzáadásával megkapták a kristályos pyrazint. Ha a szüredékhez natriumcarbonat helyett jégecetet adtak, akkor is kristályos anyag vált ki, de a kapott termék olvadáspontja és analízise is teljesen különbözött a pyrazintól és az oximtól is. Tapasztalati képlete $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$ /3./. Bázikus karakterű, pikratja $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{N}_4$. Ha a pikratot forró vízből átkristályosították $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_4$ /4./ összetételű pikrat keletkezett. Ha jégecet helyett sósav hozzáadásával dolgozták fel a szüredéket a kapott sósavas só $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ONCl}$ /5./.

A $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$ képletben feltűnő volt a magas hydrogen érték a kiindulási oximhez viszonyítva, amiből tekintve, hogy a reakciónál alkohol volt jelen, az alkohol belépésére, acetalra gondoltak. Hig sávval való melegítéssel az alkoholt ki is tudták mutatni. 4. és 5. tapasztalati képletet könnyen lehetett magyarázni azzal, hogy ezekben nem az acetal, hanem a behatás erőssége miatt a szabad keton szerepel.

3-ra vonatkozó minden kísérleti eredmény az aminoacetal szerkezet mellett szólt. Az α -amino- β -keto-phenyl-propan pikratja és chlorhydratja ismeretes volt az irodalomban és adataik egyeztek. 4. és 5. adataival. Neber előállította az összehasonlító praeparátumokat ésteljes megegyezést kapott. Tehát 3. az α -amino- β -diaethoxy-phenyl-propan ecetsav sója:

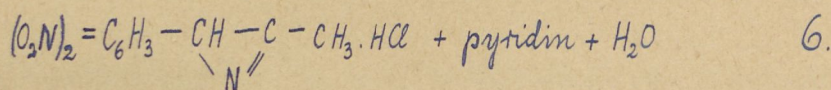


Ebből a szerkezeti képletből a pyrazin /2./ képződése jól magyarázható:

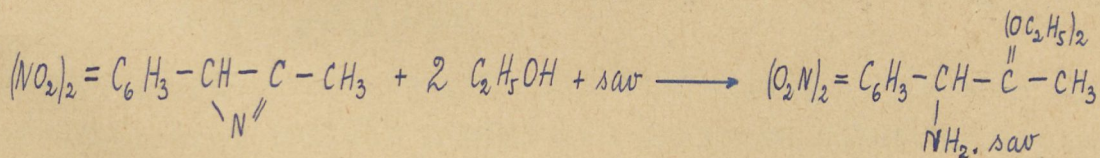


Ez a magyarázat megfelelt a kísérletek eredményének, amennyiben 3-hoz hig natriumcarbonatot adva sikerült előállítani 1-et, ami levegőn rövid idő alatt átalakult 2-be.

3. termék keletkezését nem lehetett könnyen magyarázni. Az a tény, hogy a keletkezett aminoketon ugyanolyan szénláncot tartalmazott, mint az eredeti oxim, azt engedte feltételezni, hogy a szénlánc reakció közben nem változott. Neber és munkatársai a reakciómechanizmus felderítésére beható vizsgálatokat végeztek. A 2,4-dinitro-benzyl-methyl-ketoximból kiindulva értékes eredményt kaptak⁴. Ezt az oximet pyridinben p-toluolsulfochloriddal hozva reakcióba



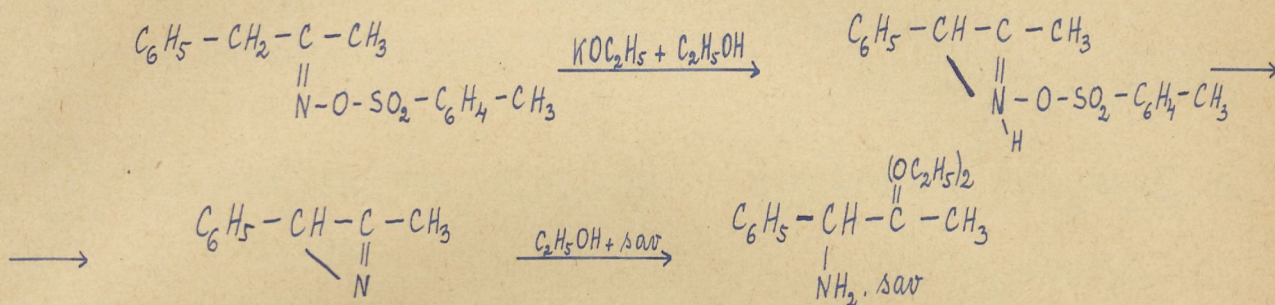
összetételű terméket kaptak. Natriumcarbonattal sikerült a szabad ciklikus bázist is megkapni. A szabad bázisból hig kénsav hozzáadására α-amino-β-keto-2,4-dinitro-phenyl-propan kénsavas sója keletkezett. Legfontosabb volt az a megállapítás, hogy alkohol és sav /legjobb p-toluolsulfosav/ együttes hatására a ciklikus bázisból az aminoacetal sója keletkezett:



Más kiindulási oximeknél is sikerült hasonló eredményt kapni.

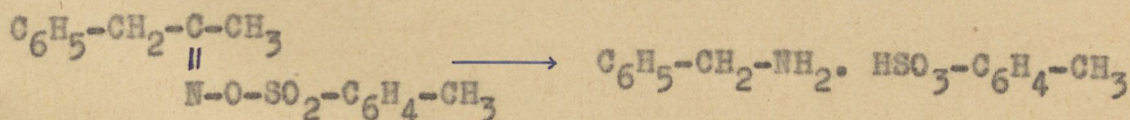
A kísérletek eredménye alapján az aminoacetal keletkezésének

mechanizmusa Neber szerint:



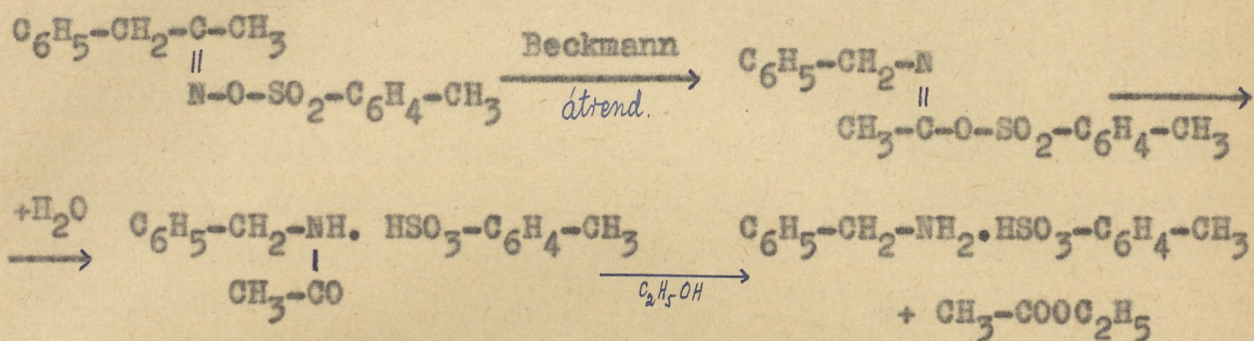
Neber és munkatársai⁵ igen nagy számú kiindulási anyaggal végeztek vizsgálatokat. Megállapították, hogy a $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{R}'$ típusu / R' alkyl vagy aryl/ vegyületeknél – az α -ketosavakat és estereiket, továbbá az aether-ketonokat leszámítva – az oxim-arylsulfoesterek kaliumalkoholat /akár methylat akár aethylat/ hatására alkoholos, közegben /methanol vagy aethanol/ történő új átalakulása $\text{R}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{R}'$ típusu aminoketonokhoz vezetett. Megállapították, hogy az új átalakulás kizárólag arylsulfoestereknél történik. Ennek magyarázata a kísérletek szerint az, hogy az arylsulfoester-molekula sokkal kevésbé stabil, mint más esterek molekulája.

Neber és munkatársai³ a kaliumalkoholatos átalakuláson kívül még egy igen érdekes átalakulást fedeztek fel és tanulmányoztak az $\text{R}-\overset{\text{NOH}}{\underset{\text{NOH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{R}'$ típusu oximek arylsulfoesterénél. Ha a benzyl-methyl-ketoxim-p-toluolsulfoester alkoholos oldatát /methanol vagy aethanol/ szoba hőmérsékleten állni hagyták vagy melegítették a benzylamin-p-toluolsulfosavas sója keletkezett:



A reakció mechanizmust is sikerült tisztázni. A közbenső termékeket véletlenül észlelt átalakulás folyamán sikerült megkapni.

A reakciómechanizmus Neber szerint:

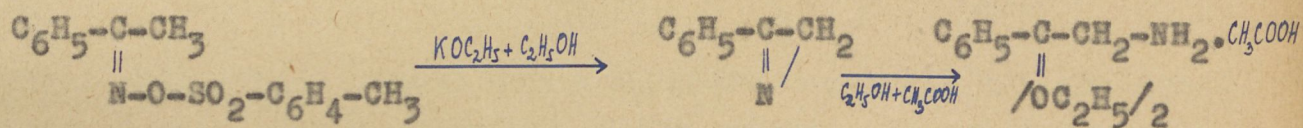


Ezen alkohol hatására létrejövő átalakulást is igen nagyszámu kiindulási anyagon⁶ végezték el. Megállapították, hogy $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{R}'$ típusu /R és R' alkyl v. aryl/ oxim arylsulfoesteréből alkohol hatására történő új átalakulás $\text{R}-\text{NH}_2$ típusu terméket ad. Megállapították, hogy az átalakulás független a kiindulási oxim konfigurációjától és úgy aethanol mint methanol alkalmazása esetén a folyamat teljesen azonos.

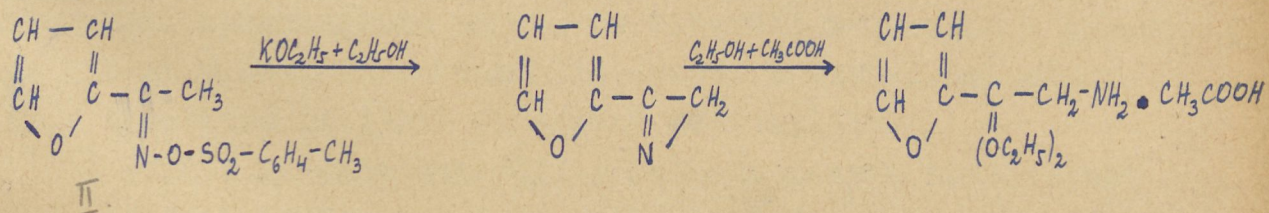
Neber és munkatársai által felfedezett két új átalakulást a furán-vegyületek körében előttem senki sem tanulmányozta. Mivel a furán-vegyületek sok tekintetben hasonló, de gyakran eltérő viselkedést mutatnak az aromás vegyületekhez viszonyítva, céлом ez-irányú vizsgálatok elvégzése volt. Az átalakulások vizsgálatára kiindulási anyagként megfelelő furán-vegyületek előállítása körül-
ményes. Aránylag legkönnyebben előállítható a 2-aceto-furan-oxim
ebből indultam ki.

A 2-aceto-furant furfurolból pyronyálkasav, pyronyálkasav-
aethylester, furoylecetester közbelső termékeken keresztül kap-
tam. Az irodalomban leírt előállítást módosításokkal lényegesen
jobb kitermelésűvé tettem. A 2-aceto-furan-oximet az irodalomban
megadott natriumcarbonatos előállításnál jobb termeléssel sike-
rült megkapnom natriumacetat alkalmazásával. A 2-aceto-furan-oxim-
ból pyridines közegben p-toluolsulfochloriddal quantitative kép-
ződött a 2-aceto-furan-oxim-p-toluolsulfosavas ester /II./.

Neber acetophenon-oxim-p-toluolsulfosavas esteréből⁷ kiin-
dulva kaliumaethylatos bontással ω-amino-acetophenon acetaljának
ecetsavas sóját kapta:



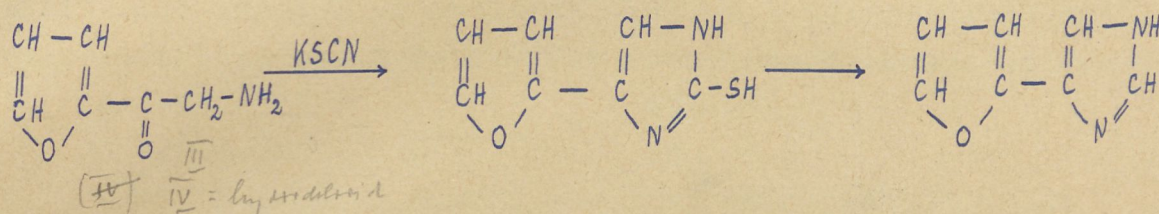
Ennek megfelelően a 2-aceto-furan-oxim-p-toluolsulfosavas estert
kaliumaethylattal bontva ω-amino-2-aceto-furan acetalja ill.
ennek sója várható:



Neber és munkatársai által adott előírás szerint járva el a
várt aminoacetal-ecetsavas só mint nem kristályosodó olaj kelet-
kezett. Ecetsav helyett sósavat alkalmazva a behatás erőssége mi-
att /lásd 5./ nem az aminoacetal, hanem az aminoketon chlorhydrat-
ját /ω-amino-2-aceto-furan-chlorhydrat, IV./ kaptam. Előállítottam

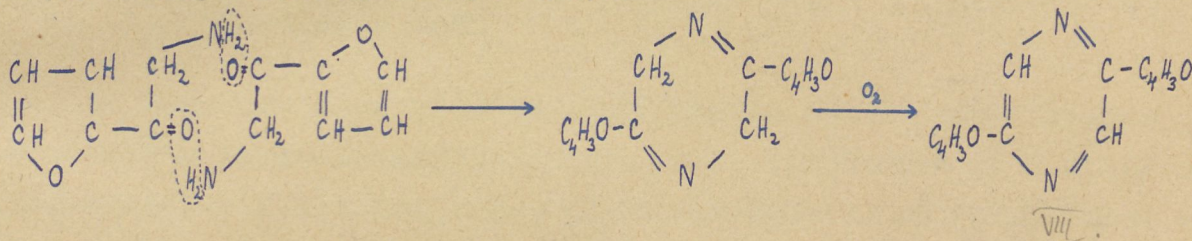
az aminoketon pikrátját /V./ is. Mindkettő /IV,V./ jól kristályosódó anyag. IV-ben az aminocsoport létezését bizonyítottam az izonitril reakcióval, továbbá megkaptam IV-ből az aminoketon benzoyl- /VI./ és p-toluolsulfoszármazékot. A ketoncsoport igazolása: oxim, phenylhydrazon előállítása nem sikerült.

Megkíséreltem III-ből az 5 /4/-2^x-furyl-glyoxalin előállítását:



de már a thiólt sem tudtam előállítani.

Neber kísérleteinél kapott pyrazin /lásd 2./ megfelelője a 3,6-difuryl-1,4-diazin /VIII./:

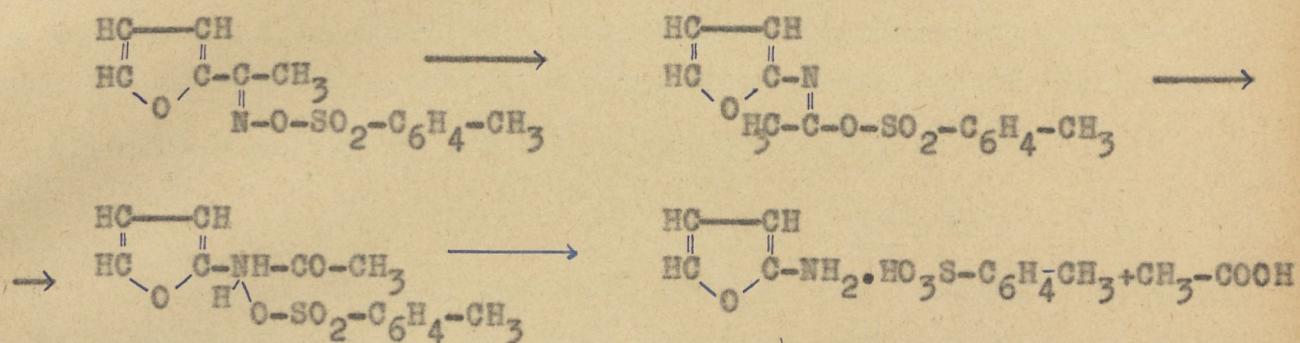


VIII. előállítása végett Neber előírása szerint a kaliumalkoholatos bontás reakció-termékét sav hozzáadása nélkül feldolgoztam. A kapott termék nem a pyrazin /VIII./, hanem a szabad aminoketon / ω -amino-2-aceto-furan, III./ volt. Elemi képlete $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$; adta az izonitril-reakciót, benzoylezni tudtam. Ugyanez az eredmény /III./, ha feldolgozásnál a szüredéket meglugosítottam. Kis mennyiségben ugyan, de sikerült megkapnom a pyrazint, ha a III-at vízzel forraltam ill. amikor a szabad aminoketont /III./ tisztítás céljából vízgőzzel desztilláltam.

A szabad aminoketont /III./ palladium-szén katalizátor alkalmazásával hydrogenezni akartam - a hydrogen csak egészen lassan vette fel. Ezzel szemben az aminoketon-chlorhydrat /IV./ palladium-szén katalizátor alkalmazásával gyorsan veszi fel a hydrogenet. Egy mol IV. 2 mol H_2 -t vett fel. A termék nem kristályosódó olaj, de belőle kristályos pikratot - ω -amino-2-aceto-tetrahydrofuran-pikrat /X./ - tudtam előállítani. Kristályosan

nyertem a hydrogenezett aminoketon dinitrobenzoylszármazékot: az ω -3,5-dinitro-benzoyl-amino-2-aceto-tetrahydro-furant /XII.4./ A nitroceport nélküli benzoylszármazékot kristályosítani nem tudtam, mint olajat előállítottam.

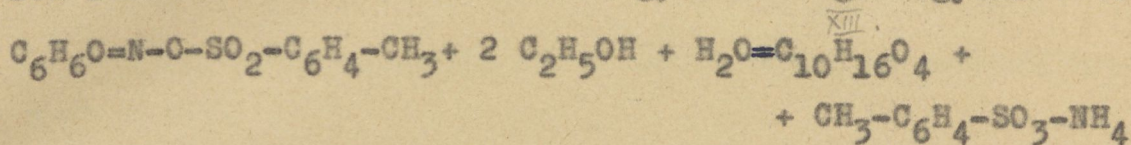
Szobahőmérsékleten alkohollal történő rázatás hatására be-következő Neber-féle átalakulás 2-aceto-furan-oximet alkalmazva kiindulási anyagul az analogia alapján 2-amino-furant kell, hogy végtermékül adjon. A Neber-féle reakciómechanizmus ez esetben:



A 2-amino-furan előállítását számos kutató megkísérlette. R. Leinbach⁹ a furan-2-aethylurethan, H.M. Singleton és W.R. Edwards¹⁰ a 2-benzoyl-, illetőleg a 2-propionylamino-furan hydrolizise út-ján akarta előállítani. E kísérletek sikertelenek maradtak, a re-akciók folyamán csak ammonia és kátrányszerű termékek keletkeztek. A várt amint nyomokban sem sikerült kimutatni. A 2-amino-furan e kísérletek szerint kémiai behatások iránt nagyon érzékeny vegyü-let és előállítása - amennyiben egyáltalán lehetséges - csak igen enyhe kísérleti körülmények közt sikerülhet. Az alkoholos Neber-féle átalakítás a lehető legenyhébb kísérleti körülmények közt megy végbe, így remélhető volt, hogy a 2-amino-furant sikerül megkapnom.

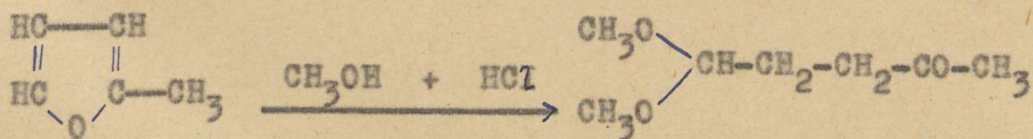
A kísérlet, melyet aethanollal Neber és munkatársai¹¹ által megadott körülmények közt hajtottam végre nem a várt eredményt hozta. A reakciótermék feldolgozásakor a várt 2-amino-furan só helyett p-toluolsulfosavas ammoniát és egy nitrogenmentes anyagot kaptam. A nitrogen mentes anyag sárgás-zöld színű, vakuumban ál-landó hőmérsékleten bomlás nélkül desztillálható egységes fo-lyadék, mely a kiinduló anyagra vonatkoztatva igen jó termeléssel

keletkezett. Nagyon hőérzékeny és már hidegen erős redukáló képességgel bír. Keletkezését illetően feltételezhettem, hogy a Neber-féle reakciomechanizmus szerint várt primer termék további átalakulása, de feltehető volt az is, hogy egészen más természetű folyamatok által jött létre. Az analízis és molekulasúly-meghatározás $C_{10}H_{16}O_4$ /XIII./ elemi képletet eredményezett. A képletben feltűnő volt a magas hydrogen érték az oximhez viszonyítva, amiből, tekintve, hogy a reakciónál aethanol volt jelen, arra lehetett következtetni, hogy az aethanol belépett a molekulába. A kiindulási anyagokat és a keletkezett termékeket számbavéve fel lehetett írni a reakciónak egy lehetséges egyenletét.



XIII. tapasztalati képlete, továbbá erős redukáló képessége alapján valószínűtlen, hogy benne az eredeti furanváz megmaradt. Emellett szólt az is, hogy maleinsavanhidriddel nem képezett adduktot, holott a furan vegyületek felhasználhatók dienszintézisekhez.¹² Katalitikus hydrogenezésnél Pd-katalizator jelenlétében XIII. csak egy mol H_2 -t vett fel és $C_{10}H_{16}O_4$ összetételű vegyület keletkezett, míg furan szerkezet esetén 2 mol H_2 -felvétele várható. Mindezek alapján feltehető volt, hogy a reakció folyamán a furan gyűrű felszakadt és a keletkezett anyag telítetlen, nyílt szénláncú.

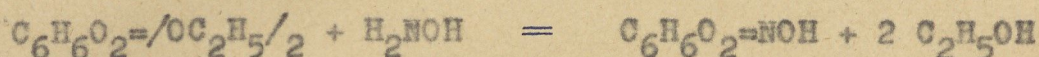
A furan-gyűrű felszakadása keto-aldehyd képződése közben ismeretes az irodalomban. C. Harries¹³ 2-methyl-furanból sósavas methanol hatására laevulin-aldehyd-dimethylacetalt kapott.



Különböző furángyűrű felszakadásokról igen sok közlemény jelent meg.

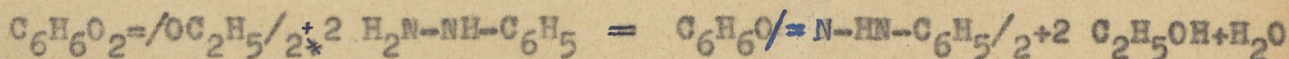
XIII. és a belőle katalitikus hydrogenezéssel kapott XIV. a Fehling -oldatot és az ammoniákos ezüst oldatot már hidegen re-

dukálta, de a fuchsin-kénessavas reakciót nem mutatta. Feltehető volt, hogy a reakció/foly^amán a két mol aethanol belépésével acet^aal keletkezett. Savas hydrolizisnél valóban aethanol keletkezett. A szabad aldehydet XIII. és XIV-ből előállítani nem sikerült. Mindkettő érzékeny kémiai behatásokkal szemben. A savas hydralizis gyantás terméket adott. Oximet /XV./ és phenylhydrazont /XVI./, továbbá semicarbazont /XVIII./ azonban sikerült előállítani. Hydroxylamin-chlorhydrat és phenylhydrazin-chlorhydrat hatására az alkohol lehasadása könnyen, már hidegen végbement. Analízis alapján:



XIII. négy oxygenja közül tehát kettő az acetalképzésben vesz részt.

XIII. másik két oxygen atomjáról fel lehetett tételezni, hogy carbonyl csoportok alakjában van jelen. Az aktiv hydrogen meghatározás XIV-ben kb. 0,3 atom hydrogen^at adott, ami ketonol tautomériát engedett sejteni. Az egyik carbonyl csoportot igazolta a kapott phenylhydrazon /XVI./, ez ugyanis bisphenylhydrazon. Analízis alapján:



XIII-nak $KMnO_4$ -tal történt oxydálásakor ecetsav keletkezett. Molsúlynyi XIII. 8 atomsúly O-t fogyasztott.

A felsorolt kísérletek alapján XIII-ban egy acetal-, egy carbonyl-csoportot és egy szén-szén kettős kötést vehettem fel. A negyedik oxygen atom aetherkötésben is lehetne, de ez a furanból keletkező nyílt láncban nehezen képzelhető el.

-

Munkám eredményét a következőkben foglalhatom össze:

1. A 2-aceto-furan-oximból kapott p-toluolsulfosavas ester átalakulása kaliumaethylat hatására úgy megy végbe, mint a Neber

által vizsgált alifás és aromás vegyületeknél. A termék *o*-amino-2-aceto-furan.

2. Az alkoholos bontás terméke a Neber-féle eredményektől eltérő. Sikerült valószínűvé tenni, hogy nyiltszénláncu telítetlen acetal, mely az acetal csoporton kívül carbonyl-csoportot is tartalmaz; szerkezeti képletének felírásához további vizsgálatok szükségesek.

KISÉRLETI RÉSZ.

2-aceto-furan.

H.A.Torrey és I.E.Zanetti¹⁴ és S.S.Sandelin¹⁵ előírásainak módosításával állítottam elő. Molsulynyi pyronyálkasavaethylesterből és 3,5 molsulynyi ecetesterből /előzetesen fél napig kalciumchloridon állt, majd fém natriumról desztilláltam/ álló oldatba natriumpréssel 2,5 atomsulynyi natriumot vittem. A reakció heves volt, előzetesen és közben az oldatot hűteni kellett. Egy óra múlva még 3/4 molsulynyi ecettestert adtam hozzá és két órán át főztem. Lehűlés után a reakcióterméket jégecettel megsavanyítottam, kilaet-hereszttem és közönséges nyomáson 110°-ig előpárlatot szedtem. Az így kapott nyers terméket -100%-os termelést tételezve fel benne - Sandelin szerint hig kénsavval főztem és kaptam a ketont. 203 g pyronyálkasav-esterből 124 g ketont kaptam. Termelés 77,5%-os pyronyálkasavesterve számolva. Az irodalomban megadott előírásokkal dolgozva csak 40%-os a termelés.

2-aceto-furan-oxim. /I/

40 g 2-aceto-furant 200 ccm aethanolban oldottam. Hozzáadtam 30 g hydroxylamin-chlorhydratot és 40 g vizmentes natriumacetatot. Viesszafolyós hűtővel felszerelt lombikban 5 órán át vízfürdön forraltam. A kivált natriumchloridot forrón leszűrtem, alkohollal többször átmostam. A szüredékből az alkoholt vízfürdön lepároltam. A maradékhoz jeges vizet öntöttem. Az olajszerűen kiváló oxim üvegbottal dörzsölve csakhamar kristályossá vált. A leszűrt anyagot jéghideg vízzel mostam, szűrőpapíron szárítottam. A kapott termék 33 g, analisis-tiszta. O.p. 104°. Methanolból kristályosítható. - A szüredékhez hozzáadtam az előbb lepárolt alkoholt. Az egyesített oldatból az alkoholt teljesen lepároltam. A vizes maradékból egy heti állás alatt 7 g oxim vált ki. Az összesen kapott 40 g oxim 90%-os termelés.

2-aceto-furan-oxim-p-toluolsulfosavas ester. /II./

Calciumchloridos csővel felszerelt lombikban 140 ccm vizmen-

tes pyridint jég-só hűtőkeverékben lehűtöttem. A hideg pyridinben 30 g 2 aceto-furan-oximet feloldottam. Az oldathoz keverés közben, részletekben 50 g finoman porított p-toluolsulfochloridot adtam. A reakcióelegyet tíz percig a hűtőkeverékben tartottam, közben többször rázogattam; majd két órán át jeges vízben, végül 20 percig szobahőmérsékleten hagytam állni. Ezután jeges vízbe öntöttem. A kivált olaj üvegbottal való dörzsölésre átkristályosodott. A kristályos terméket szűrtem, vízzel sokszor átmostam. Calciumchloridos exsiccatorban szárítottam. A vízzel kimosott termék analízistiszta. Termelés quantitativ. A gondosan mosott termék sokáig eltartható, a nem teljesen tiszta gyorsan bomlik. Hidegen is nagyon jól oldódik acetonban, aetherben, benzolban, oldódik methanolban és aethanolban. Vízben alig, petrolaetherben nem oldódik. Benzolos oldathoz ovatosan petrolaethert adva fehér tüket kaptam. O.p. 80° bomlás közben.

Analízis: 4,892 mg anyag: 10,028 mg CO₂, 2,065 mg H₂O
4,122 mg " : 0,184 ccm N₂, 19 C°, 740 mm.

C₁₃H₁₃O₄N S /M=279,30/. Számított: C: 55,90%, H: 4,69%, N: 5,01%.
Talált : C: 55,95%, H: 4,72%, N: 5,08%.

63-amino-2-aceto-furan. /III./

3 g kaliumot jég-só hűtőkeverékbe helyezett calciumchloridos csővel ellátott kémszerűvegben 150 ccm vízmentes aethanolban oldottam. A hideg kaliumaethylat oldathoz 18 g finoman porított 2-aceto-furan-oxim-p-toluolsulfoestert adtam. Csiszolt dugóval lezárva két órán át rázattam. A kivált toluolsulfosavas kaliumot leszűrtem. A szüredékből vizlégszivattyú-vakuumban 40°-os vízfürdőn az alkoholt csaknem teljesen lepároltam. A maradékhoz kevés vizet adtam és ki-aethereztam. Az aetheres oldatot natriumsulfattal szárítottam, majd az aethert lepároltam. A maradék 1 mm vakuumban 70°-on desztillált, szintelen olaj, isonitril reakciót adta. Termelés 4 g ; 49%-os.

Analízis: 4,347 mg anyag: 9,164 mg CO₂, 2,226 mg H₂O
3,917 mg anyag: 0,394 ccm N₂, 20 C°, 736 mm.

C₆H₇O₂N /M=125,124/. Számított: C: 57,59%, H: 5,64%, N: 11,195%.
Talált : C: 57,53%, H: 5,73%, N: 11,35%.

ω -amino-2-aceto-furan-chlorhydrat. /IV./

1./ Hűtés közben a szabad amin /III./ aetheres oldatához chlorhydrogén hig aetheres oldatát adva fehér kristályos anyagként vált ki IV.

2./ III. előállításánál megadott kiindulási anyagokat vettem Ugyanugy 2 órán át rázattam. A kivált p-toluolsulfosavas kaliumot leszűrtem. A szüredékhez 300 ccm vízmentes aethert adtam. 30 perc állás után a még kivált p-toluolsulfosavas káliumot leszűrtem. A szüredéket választó-tölcsérben háromszor 40-40 ccm 2n sósavval kiráztam. Az egyesített sósavas oldatot vizlégszivattyu-vakuumban szárazra pároltam. 1 g nyers terméket 25 ccm forró methanolban oldottam. A sósavas só ekkor feloldódott, a kaliumchlorid szennyezés nem. A kaliumchloridot leszűrtem, az oldatot csontszenezttem. Lehűléskor az anyag szintelen tűkben kristályosodott. 210 °C-on olvadás nélkül bomlik. Termelés 7,2 g, 69%-os. Fehling oldatot hidegen redukálja, izonitril reakciót adja.

Analizis: 3,590 mg anyag: 5,900 mg CO₂, 1,620 H₂O mg.

4,324 mg " : 0,328 ccm N₂, 21 °C, 738 mm.

C₆H₈O₂NCℓ \bar{x} /M=161,59/. Számított: C: 44,59%, H: 4,99%, N: 8,67%.

Talált: C: 44,85%, H: 5,05%, N: 8,55%.

ω -amino-2-aceto-furan-pikrat. /V./

1./ A szabad amin /III./ aetheres oldatához pikrinsav aetheres oldatát adtam. Sárga tűk váltak ki.

2./ A sósavas só /IV./ tömény vizes oldatához kis részletekben szobahőmérsékleten telített vizes natriumpikrat oldatot adtam. Kezdetben olajként kivált anyag dörzsölésre átkristályosodott. Jól oldódik methanolban, aethanolban, acetonban, benzolban. Nem oldódik aetherben, petrolaetherben. Vízből kristályosítottam. Sárga tűk. O.p. 161° bomlás közben.

Analizis: 5,331 mg anyag: 7,914 mg CO₂, 1,357 mg H₂O.

4,339 mg " : 0,622 ccm N₂, 25 °C, 740 mm.

C₁₂H₁₀O₉N₄ /M= 354,23/. Számított: C: 40,68%, H: 2,84%, N: 15,82%

Talált : C: 40,51%, H: 2,85%, N: 15,99%.

ω -benzoyl-amino-2-aceto-furan /VI./

0°-ra hűtött 40 ccm 2n. natriumhydroxidhoz 1,2 g benzoylchlorid

ridot és 0,8 g aminoketon-chlorhydrátot /IV./ adtam. 10 percig jeges vízben hagytam állni, közben sokszor erősen rázogattam. Utána szobahőmérsékleten hagytam állni /gyakran rázogattam/, míg a benzoylchlorid szaga megszűnt. Szűrtem, a szilárd terméket hig natriumhydroxiddal, majd vízzel mostam. Jól oldódik methanolban, aethanolban, acetonban. Oldódik aetherben, benzolban. Nem oldódik petrolaetherben. Vízből kristályosítottam. Fehér tűk. O.p. 134°. Termelés quantitativ.

Analízis: 5,089 mg anyag: 12,654 mg CO₂, 2,339 mg H₂O.

5,184 mg " : 0,291 ccm N₂, 19°, 729 mm.

C₁₃H₁₁O₃N /M= 229,22/. Számított: C: 68,11%, H: 4,84%, N: 6,11%.

Talált : C: 67,85%, H: 5,14%, N: 6,29%.

ω-p-toluolsulfo-amino-2-aceto-furan. /VII./

Calciumchloridos csővel zárt lombikban 3 ccm vízmentes pyridinben 0,3 g aminoketont /III./ oldottam. Az oldatot jég-só hűtőkeverékben lehűtöttem. A hideg oldathoz 0,8 g finoman porított p-toluolsulfochloridot adtam. Az elegyet tíz percig a hűtőkeverékben hagytam állni, közben többször rázogattam, majd 3 órán át jégszekrényben tartottam. Utána jeges vízbe öntöttem. A kivált olaj üvegbottal való dörzsölésre átkristályosodott. A kristályos terméket szűrtem, vízzel mostam. Jól oldódik methanolban, aethanolban, acetonban. Oldódik aetherben, benzolban. Nem oldódik petrolaetherben. A nyerstermék nagyon szennyes. Benzolból kristályosítottam. Szintelen, finom tűk. O.p. 123°. Termelés: 0,2 g, 30%-os.

Analízis: 3,971 mg anyag: 8,117 mg CO₂, 1,685 mg H₂O.

5,302 mg " : 0,230 ccm N₂, 20°, 735 mm.

C₁₃H₁₃O₄NS /279,30/. Számított: C: 55,90%, H: 4,69%, N: 5,01%.

Talált : C: 55,78%, H: 4,75%, N: 4,89%.

3,6-difuryl-pyrazin. /VIII./

A szabad aminoketon /III./ vizgőzdesztillációval is tisztítható. Az aether lepárlása utáni maradékot vizgőzzel desztilláltam. Kezdetben csak az olajként kiváló szintelen aminoketon /III./ ment át. Később a párlatból részben a hűtőcsőben, részben a szedőben finom tűalakú, sárga kristályok váltak ki kis mennyiségben. Szűrtem, benzolból kristályosítottam. O.p. 183°. Vízben, aetherben nem oldódik.

Analizis: 3,257 mg anyag: 8,080 mg CO₂, 1,198 mg H₂O.
4,119 mg anyag: 0,482 ccm N₂, 20°, 726 mm.
C₁₂H₈O₂N₂ /212,20/. Számított: C: 67,91%, H: 3,80%, N: 13,20%,
Talált : C: 67,70%, H: 4,12%, N: 13,02%.

ω-amino-2-aceto-tetrahydro-furan-chlorhydrat./IX./

60 ccm vízben 3 g palladium-szén katalizátort /10% Pd/ és 5g szabad aminoketont /III./ suspendáltam. Rendkívül lassan, óránként 10 ccm hydrogent nyelt. Számított mennyiségű 2 n. sósavat /IV-re/ adva hozzá a hidrogén-nyelés azonnal meggyorsult óránként 900 ccm-re. A hidrogennyelés az időben mindvégig egyenletes volt és hirtelen szűnt meg. 6.4 g aminoketon-chlorhydrát /IV./ 17,5 C°-nál, 741 mm-nél 1950 ccm hydrogent nyelt. A hydrogen-térfogatot 0°, 760 mm-re redukálva 1742 ccm. A számított érték, egy molekulára 2 H₂-t számolva, 1792 ccm. - A hydrogenezett vizes oldatot vizlégszivattyu vakuumban bepároltam, calciumchloridos vakuum-exsiccatorban szárítottam. A termék olaj, kristályosítanom nem sikerült. Fehling oldatot hidegen redukálta.

ω-amino-2-aceto-tetrahydro-furan-pikrat./X./

A sósavas só /IX./ vizes oldatához szobahőmérsékleten telített vizes natriumpikrat¹ oldatot adtam. Az olajként kivált termék üvegbottal dörzsölve sárga tű-kristályokká szilárdult. Vízből kristályosítottam. 200°-on bomlik.

Analizis: 3,825 mg anyag: 5,635 mg CO₂, 1,378 mg H₂O.
4,002 mg anyag: 0,550 ccm N₂, 17°C, 723 mm.
C₁₂H₁₄O₉N₄ /358,26/. Számított: C: 40,23%, H: 3,94%, N: 15,64%.
Talált : C: 40,20%, H: 4,03%, N: 15,39%.

ω-benzoyl-amino-2-aceto-tetrahydro-furan./XI./

VI. analogiájára. A termék olaj, kristályosítanom nem sikerült.

ω-3,5-dinitro-benzoyl-amino-2-aceto-tetrahydro-furan./XII./

0°-ra hűtött 20 ccm 2 n. natriumhydroxidhoz 0,3 g X-et és 0,6 g frissen készített dinitrobenzoylchloridot adtam. Három órán át géppel rázattam, majd leszűrtem. A nyers-termék erősen szennyezett. Alkoholból kristályosítottam. O.p. 91°. Hidegen is nagyon

jól oldódik benzolban, alkoholban, chloroformban, nem oldódik aetherben, petrolaetherben, vízben. Termelés 30%-os.

Analízis: 4,197 mg anyag: 7,364 mg CO_2 , 1,504 mg H_2O .

3,573 mg " : 0,415 ccm N_2 , 20°C , 739 mm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_3$ /323,26/. Számított: C: 48,30%, H: 4,05%, N: 13,00%.

Talált : C: 47,88%, H: 4,01%, N: 13,16%.

II. alkoholos bontási terméke. /XIII./

50 g p-toluolsulfonyl-2-aceto-furán-oxim /II./ 250 ccm aethanolban való suspensióját 5 napig /éjjel is/ szobahőmérsékleten géppel rázattam. A kivált kristályos anyagot /24 g/, ami analízis és tulajdonságai alapján p-toluolsulfosavas ammonia, leszűrtem, kevés aethanollal átmostam. A szüredéket vakuumban $30-40^\circ$ fürdőhőmérsékleten kb. 80 ccm-re bepároltam. A maradékhoz 250 ccm aethert öntöttem. A kivált kevés ammoniumsót leszűrtem, az aetheres oldatot kevés vízzel kiráztam, hogy a maradék só is eltávolítsam. Vizmentes natriumsulfattal történt szárítás után az oldószert előbb légköri nyomáson, majd vakuumban ledesztilláltam. A visszamaradt folyadék 3 mm nyomáson $75-90^\circ$ között desztillál át. /Desztillálásnál a fürdőhőmérséklet 130° fölé nem szabad emelni, mert túlhevítésnél az anyag erősen gyantásodik, továbbá a gyantaszerű maradék robbanásszerű hevességgel bomlik./ Ismételt desztillálásnál a folyadék 1 mm nyomáson $65-68^\circ$ közt ment át. Termelés 80-90%-os. Az ily módon tisztított acetal sárgás-zöld színű, vízben és a szokásos szerves oldószerekben jól oldódik. A Fehling oldatot és az ammoniákos ezüst oldatot már hidegen redukálta. A fuchsin-kén-savas oldatot nem pirosította meg. A friss készítmény vizes oldata semleges, állás után ecetsav képződése miatt savreakciót adott.

Analízis: 3,843 mg anyag: 8,372 mg CO_2 , 2,881 mg H_2O .

0,126 g " : 27,97 g benzol, $\Delta = 0^\circ 120'$

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Számított: C: 59,98%, H: 8,06%, M= 200,23.

Talált : C: 59,45%, H: 8,39%, M= 197,8.

Kísérlet XIII-ből maleinsavanhydriddel addukt előállítására. Egyenértékű XIII és maleinsavanhydrid aetheres oldatát 2 napig jégszekrényben állni hagytam. Az oldószer ledesztillálása után a kiindulási anyagot kaptam vissza csaknem quantitative.

XIII. hidrogénezési terméke. /XIV./

20,2 g XIII. 100 ccm aethanolban való oldatát 75 ccm aethanolban suspendált 3 g palladium-szén katalizátorhoz /10% Pd/ adtam és szobahőmérsékleten légköri nyomáson hidrogeneztem. Az anyag néhány óra alatt felvett 1 mol H_2 -t, azután a hydrogen felvétel lecsökkent. Hidrogénezés után a megszűrt oldatot vizlégszivattyú-vakuumban bepároltam, majd 3 mm nyomáson desztilláltam. Szintelen folyadékot kaptam, mely az ammoniákos ezüst oldatot már hidegen redukálta, vízben és a használatos szerves oldószerekben jól oldódott. F.p. $73-75^\circ$ / 3 mm. Termelés 80%-os.

Analízis: 2,695 mg anyag: 5,815 mg CO_2 , 2,225 mg H_2O .

0,144 g " : 28,039 g benzol, = $0,135^\circ$.

$C_{10}H_{18}O_4$. Számított: C: 58,39%, H: 8,97%, M= 202,24

Talált : C: 58,88%, H: 9,24%, M= 200,5.

Zerewitinow-féle meghatározás 0,3 atom aktiv hydrogent adott.

XIII-ből oxim. /XV./

0,5 g telitetlen acetalt /XIII./ 10 ccm vízben oldottam. 0,5 g hydroxylaminchlorhydrat 10 ccm vízben levő oldatát hozzáadtam. Rövid idő alatt kristályos anyag vált ki. Leszűrtem, forró vízből átkristályosítottam. Szintelen, fényérzékeny tű. O.p. 236° bomlás közben. Jól oldódik lugokban, forró vízben és alkoholban. Vizes oldata ferri-chloriddal vörös színeződést adott.

Analízis: 3,680 mg anyag: 6,911 mg CO_2 , 1,707 mg H_2O .

3,891 mg " : 0,350 ccm N_2 , 22° , 734 mm.

$C_6H_7O_3N$. /M= 141,12/. Számított: C: 51,06%, H: 5,00%, N: 9,92%.

Talált : C: 51,26%, H: 5,18%, N: 10,05%.

XIII-ből bisphenylhydrazon. /XVI./

1 g telitetlen acetalt /XIII./ 30 ccm vízben oldottam és hozzáadtam 3 g phenyl-hydrazin-chlorhydrat 15 ccm vízben levő oldatát. Állás után olaj vált ki, de dörzsölésre csakhamar megszilárdult. Leszűrtem, vízzel mostam és szénnel derítve alkoholból kristályosítottam. Narancs-vörös tű. O.p. 209° bomlás közben. A használatos oldószerekben jól oldódik, vízben és petrolaetherben nem oldódik.

Analízis: 4,240 mg anyag: 10,950 mg CO_2 , 2,250 mg H_2O .

3,135 mg anyag: 0,503 ccm N_2 , 18 $^\circ\text{C}$, 735 mm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ON}_4 \cdot \text{M} = 306,4$. Számított: C: 70,55%, H: 5,92%, N: 18,29%.

Talált: C: 70,48%, H: 5,94%, N: 18,20%.

XIV-ből semicarbazon. /XVII./

6 ccm vízben 0,5 g acetalt /XV./ oldottam, hozzáadtam 1,5 g semicarbazid-chlorhydrátot és 1,5 g kaliumacetátot. A kapott oldatot leszűrtem, majd állni hagytam. Kb. 30 perc állás után kristályos anyag vált ki. Leszűrtem, vízből átkristályosítottam. Fehér tü, 230 $^\circ$ -on bomlik olvadás nélkül. Nem egyszerű semicarbazon.

Analízis: 4,518 mg anyag: 6,040 mg CO_2 , 2,587 mg H_2O ,

2,585 mg anyag: 0,897 ccm N_2 , 23 $^\circ$, 735 mm.

Talált: C: 36,48%, H: 6,41%, N: 38,70%.

XIII-ből semicarbazon. /XVIII./

XVII. analógiájára állítottam elő. Zöld színű amorf por, kristályosítani nem tudtam.

XIII. K_2MnO_4 -os oxydatiója.

8,2 g acetal /XIII./ néhány csepp káliluggal alkalikussá tett vizes oldatához 5-10 $^\circ$ között keverés közben 28 g kaliumpermanganát 500 ccm vízzel készült oldatát csepegtettem. A permanganát elszíntelenedése fokozatosan lassult, a hozzáadás kb. 18 óráig tartott. XIII. molekulynyi mennyisége 8 atomsúly O -t fogyasztott. Az oxydatió befejezése után a barnakövet leszűrtem, az oldatot 100 ccm-re bepároltam. A bepárolt oldatot híg kénsavval kongora megsavanyítottam és kb. 70 ccm-t átdestilláltam. A destillátumban ecetsavat mutattam ki.

Kísérleteimet a kolozsvári Ferencz József Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézetében végeztem. Ez uton is hálás köszönetet mondok Dr. V a r g h a L á s z l ó egyetemi ny. r. tanár urnak, az intézet igazgatójának, ki munkámban értékes tanácsaival állandóan támogatott.

Irodalmi utalások:

- 1./ A. Werner és A. Piguet B. 37, 4304 /1904/; H. Wege B.24, 3539 /1891.
- 2./ P.W. Neber és F. Ruopp B. 58, 1234 /1925/.
- 3./ P.W. Neber és A.v.Friedolfsheim Ann. 449, 109 /1926/.
- 4./ P.W. Neber és A. Burgard Ann. 493, 281 /1932/.
- 5./ P.W. Neber és A.v.Friedolfsheim Ann. 449, 109 /1926/, P.W.Neber és A. Uber Ann. 467, 52 /1928/; P.W.Neber és A.Burgard Ann. 493, 281 /1932/; P.W.Neber és G.Huh Ann. 515, 292 /1935/; P.W.Neber, A.Burgard és W.Thier Ann. 526, 277 /1936/; G.R.Clemon, T. Holmes és G. Leitch Soc. 1938. 753.
- 6./ Ann. 467, 52 /1928/; Ann. 493, 281 /1932/; Ann. 526, 277 /1936/; Soc. 1938. 753.
- 7./ Ann. 515, 292 /1935/.
- 8./ Soc. 1938. 753.
- 9./ R. Leimbach Journ.f.pr.Chem. /2/ 65, 20 /1902/.
- 10./ H.M. Singleton és W.R.Edwards Journ. Amer. chem. Soc. 60, 540 /1938/.
- 11./ Ann. 449, 109 /1926/; Ann. 515, 292 /1938/.
- 12./ K. Alder és C.H. Schmidt B. 76, 18 /1943/.
- 13./ C. Harries B. 31, 37 /1898/.
- 14./ H.A. Torrey és I.E.Zanetti: C. 1911. I. 81.
- 15./ S.S.Sandolin B. 33. 492, 1176 /1900/; Bouveault B. 34, 1072 /1901/.

